

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-68110

(P2001-68110A)

(43)公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
H 01 M	4/58	H 01 M	5 H 0 0 3
	4/02		D 5 H 0 1 4
	10/40	10/40	C 5 H 0 2 9 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平11-241183	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成11年8月27日 (1999.8.27)	(71)出願人	000001203 新神戸電機株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号
		(72)発明者	武内 潤士 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	100061893 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池とそれを搭載した電気装置

(57)【要約】

【課題】 安全性と充放電サイクル特性の優れたリチウム二次電池の提供。

【解決手段】 遷移金属複合酸化物正極、電解液および負極を有するリチウム二次電池において、前記負極は非晶質炭素と炭素繊維で構成された複合負極であり、遷移金属複合酸化物正極は、組成式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (但し、 $0 < x < 0.33$) あるいは該遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部を他の元素で置換したものであるリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属複合酸化物正極、電解液および負極を有するリチウム二次電池において、前記負極は非晶質炭素と黒鉛質炭素纖維で構成された複合負極であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた(002)面の面間隔 $d_{002} = 0.350 \sim 0.390$ nm, 平均粒径が1~30μm、前記黒鉛質炭素纖維が気相成長炭素纖維であり(002)面の面間隔 $d_{002} = 0.335 \sim 0.349$ nm, 平均纖維径が0.1~5μm, 平均纖維長が150μm未満である複合負極を用い、

該複合負極中の黒鉛質炭素纖維の含有量が、非晶質炭素と黒鉛質炭素纖維の和に対して0.5~20重量%になるよう複合化した請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた(002)面の面間隔 $d_{002} = 0.350 \sim 0.390$ nm, 平均粒径が1~30μm、前記黒鉛質炭素纖維がピッチ系炭素纖維であり、該炭素纖維の(002)面の面間隔 $d_{002} = 0.335 \sim 0.344$ nm, 平均纖維径が5~20μm, 平均纖維長が150μm未満である複合負極を用いた請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた(002)面の面間隔 $d_{002} = 0.350 \sim 0.390$ nm, 平均粒径が1~30μm、前記黒鉛質炭素纖維が(002)面の面間隔 $d_{002} = 0.340 \sim 0.350$ nm, 平均纖維径が0.005~0.1μm, 平均纖維長が150μm未満である複合負極を用いた請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記複合負極中の黒鉛質炭素纖維の含有量が、非晶質炭素と黒鉛質炭素纖維の和に対して0.1~50重量%になるよう複合化した請求項3または4に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 金属リチウムに対する電位が3~6Vの領域でリチウムが挿入、離脱するリチウムと遷移金属の複合酸化物を正極とし、多孔質樹脂シートのセパレータ、および、非水電解液もしくは固体電解質を有する請求項1~4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記複合酸化物が、スピネル構造のリチウムとマンガンを含む請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 請求項1~7のいずれかに記載のリチウム二次電池の単数、または、複数を直列または並列に接続した組電池を搭載したことを特徴とする電気装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に係わり、安全性が大であって充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とそれを搭載した電気装置に関する

る。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池の正極活物質として、遷移金属の酸化物、負極活物質としてリチウム金属、黒鉛および非晶質炭素と、非水溶媒に種々の塩を溶解させた電解液を用いたリチウム二次電池が、高エネルギー密度型二次電池として注目されている。

【0003】 リチウム二次電池の正極活物質として、一般にLiCoO₂, LiNiO₂やLiMn₂O₄が用いられている。これら正極活物質の示差走査熱量計(DSC)の分析結果から、放電容量は低いもののLiMn₂O₄が安全性の高いことが知られている。

【0004】 一方、リチウム二次電池の負極として、従来、Li金属およびLi-Al, Li-Pb等の合金が用いられてきたが、これらの電池は、樹脂状リチウム(テンドライトリチウム)の析出による正負両極の短絡や、サイクル寿命が短く、エネルギー密度が低いと云う欠点があった。最近ではこれらの問題点を解決するため炭素材を負極に用いる研究が活発である。

【0005】 この種の負極は、例えば、特開平5-283061号公報に開示されており、その構成は、炭素粒子および炭素纖維を複合化したカーボン材よりなるリチウム二次電池用負極に関するものである。これによって、高率放電特性に関係する導電性を改善し、高容量で、かつ、リサイクル寿命の長い電池が得られるとしている。

【0006】 しかし、この複合材を塗布して電極を作製したときの充填密度に関する効果が明確ではなかった。

【0007】 また、正極にTiS₂, MoS₂などの2V級の活物質を使用しているときは、特に、問題がなかったが、LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄などのように4V級の正極材と組み合わせたときに正極材からの遷移金属の溶出による負極の劣化が大きくなり、電池のサイクル劣化が大きくなると云う問題であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前記に鑑み、導電性に優れ、充填密度の高い負極を構成し、リサイクル特性に優れた4V強の正極材とを組み合わせたリチウム二次電池、並びに、それを搭載した電気装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するため種々検討し、それに基づき本発明を完成するに至った。本発明の要旨は次のとおりである。

【0010】 [1] 遷移金属複合酸化物正極、電解液および負極を有するリチウム二次電池において、前記負極は非晶質炭素と黒鉛質炭素纖維で構成された複合負極であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0011】 [2] 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた(002)面の面間隔 $d_{002} = 0.350 \sim 0.$

390 nm, 平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、前記黒鉛質炭素繊維が気相成長炭素繊維であり (002) 面の面間隔 $d_{002} = 0.335 \sim 0.349 \text{ nm}$, 平均纖維径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$, 平均纖維長が $150 \mu\text{m}$ 未満である複合負極を用い、該複合負極中の黒鉛質炭素繊維の含有量が、非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維の和に対して $0.5 \sim 20$ 重量%になるよう複合化した請求項1に記載のリチウム二次電池。

【0012】〔3〕 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた (002) 面の面間隔 $d_{002} = 0.350 \sim 0.390 \text{ nm}$, 平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、前記黒鉛質炭素繊維がピッチ系炭素繊維であり、該炭素繊維の (002) 面の面間隔 $d_{002} = 0.335 \sim 0.344 \text{ nm}$, 平均纖維径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$, 平均纖維長が $150 \mu\text{m}$ 未満である複合負極を用いた前記のリチウム二次電池。

【0013】〔4〕 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた (002) 面の面間隔 $d_{002} = 0.350 \sim 0.390 \text{ nm}$, 平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、前記黒鉛質炭素繊維が (002) 面の面間隔 $d_{002} = 0.340 \sim 0.350 \text{ nm}$, 平均纖維径が $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$, 平均纖維長が $150 \mu\text{m}$ 未満である複合負極を用いた前記のリチウム二次電池。

【0014】〔5〕 前記複合負極中の黒鉛質炭素繊維の含有量が、非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維の和に対して $0.1 \sim 50$ 重量%になるよう複合化した前記のリチウム二次電池。

【0015】〔6〕 金属リチウムに対する電位が $3 \sim 6 \text{ V}$ の領域でリチウムが挿入、離脱するリチウムと遷移金属の複合酸化物を正極とし、多孔質樹脂シートのセパレータ、および、非水電解液もしくは固体電解質を有する前記のリチウム二次電池。

【0016】〔7〕 前記複合酸化物が、スピネル構造のリチウムとマンガンを含む前記のリチウム二次電池。

【0017】〔8〕 前記のリチウム二次電池の単数、または、複数を直列または並列に接続した組電池を搭載したことを特徴とする電気装置。

【0018】

【発明の実施の形態】上記において黒鉛質炭素繊維を非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維の和に対して $0.1 \sim 50$ 重量%となるように混合し、これに結着剤としてポリビニリデンフルオライド (PVdF) をN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解した溶液を用いてスラリー状にし、これを集電体である銅箔面上に塗布し、該銅箔をプレス、乾燥して複合負極を作製した。

【0019】非晶質炭素の平均粒径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ とし、これと黒鉛質炭素繊維を複合化することで充填密度が上がり、サイクル特性、出力特性を向上させることができる。

【0020】しかし、黒鉛質炭素繊維の配合割合が多過ぎたり、その平均纖維長を $150 \mu\text{m}$ 以上のものでは、

充填密度が上がらなくなる。この充填密度が上がらない理由としては、該炭素繊維長が大き過ぎると結着剤を介しての合剤の分散性が悪くなり、配合割合が多過ぎると該炭素繊維がクッショングの役割をして、電極をプレスする際の圧力を吸収して充填密度が十分に上がらなくなるものと考えられる。

【0021】なお、上記の充填密度が高くなると、電池のエネルギー密度を大きくできる効果がある。

【0022】充填密度の高い負極を得るために、黒鉛質炭素繊維の平均纖維長が $150 \mu\text{m}$ 未満、並びに、その配合割合を $0.1 \sim 50$ 重量%の範囲内とすることが望ましい。なお、(002) 面の面間隔 $d_{002} \leq 0.350 \text{ nm}$ の黒鉛質炭素繊維の割合が 50 重量%以上になると、電池の安全性に影響を及ぼす恐れがある。

【0023】また、黒鉛質炭素繊維としては、他に $d_{002} = 0.335 \sim 0.349 \text{ nm}$, 平均纖維径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$, 平均纖維長が $150 \mu\text{m}$ 未満のもの、あるいは、 $d_{002} = 0.340 \sim 0.350 \text{ nm}$, 平均纖維径が $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$, 平均纖維長が $150 \mu\text{m}$ 未満のものも用いることができる。

【0024】特に、気相成長で得られた $d_{002} = 0.335 \sim 0.349 \text{ nm}$, 平均纖維径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$, 平均纖維長が $150 \mu\text{m}$ 未満である黒鉛質炭素繊維は、その配合割合が $0.5 \sim 20$ 重量%で混合することが望ましい。

【0025】これらの複合負極を用いることで、負極上に保護被膜を形成し、正極からの遷移金属溶出による負極の劣化を抑制し、 4 V 以上の高電位正極を用いることが可能となる。

【0026】こうして得られた負極を用いた本発明のリチウム二次電池の構成を説明する。通常、用いられる正極活物質、負極活物質、セパレータ、および、電解液と組み合わせることで、角形、扁平形および円筒形など目的に応じた形状のリチウム電池が形成できる。

【0027】正極活物質としては、 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (但し、 $0 < x < 0.33$) および該遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部を他の元素で置換した酸化物が用いられる。

【0028】セパレータとしては、多孔質ポリプロピレン、ポリエステルやポリオレフィン系樹脂の多孔質膜が用いられる。

【0029】電解液としては、プロピレンカーボネート (PC), エチレンカーボネート (EC) に副溶媒としてジメトキシエタン (DME), ジメチルカーボネート (DMC), ジエチルカーボネート (DEC), メチルエチルカーボネート (MEC) の1種以上を配合したものが用いられる。

【0030】また、電解質としては、 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 等が用いられ、上記溶媒に溶解したものが用いられる。

【0031】この他にもポリエチレンオキシド(PEO), ポリアクリルニトリル(PAN), ポリビニリデンフルオライド(PVdF)などの固体電解質を用いることが可能である。

【0032】負極活物質としては、本発明における非晶質炭素に黒鉛質炭素繊維を混合した複合負極が用いられる。

【0033】〔実施例1〕本発明のリチウム二次電池の複合負極は次のようにして作製した。

【0034】負極活物質には、平均粒径が20μmの非晶質炭素と、平均繊維径0.2μm、平均繊維長が20μmの黒鉛質炭素繊維を重量比90:10で機械的に混合した。

【0035】この炭素に結着剤としてPVdFをNMPに溶解した溶液を用い、前記非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維の総和と、PVdFとが重量比90:10となるよう十分に混練しスラリーとした。このスラリーをCu箔からなる負極集電体の表面に塗布した。この負極の走査型電子顕微鏡像と、X線回折パターンを図1、図2にそれぞれ示す。

【0036】図1では非晶質炭素の粒子間を黒鉛質炭素繊維が充填し、高密度負極を形成している。また、図2には非晶質炭素のブロードなピークと、黒鉛質炭素繊維のd₀₀₂=0.337nmのシャープなピークが認められる。

【0037】上記の方法で平均繊維径0.2μm、平均繊維長が20μm, 100μm, 180μmの3種の黒鉛質炭素繊維と、平均繊維径11μm、平均繊維長が110μm, 130μm, 180μmの3種の黒鉛質炭素繊維をそれぞれ非晶質炭素と混合し、非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維の和に対し10～70重量%配合した複合負極を作製し、これらの充填密度を調べた。その結果を図3に示す。

【0038】黒鉛質炭素繊維の平均繊維径が0.2μmと11μmとでは、平均繊維径180μmのものを用いた電極は、他の電極と比べ充填密度が低い。

【0039】また、黒鉛質炭素繊維の平均繊維径が0.2μmのものは、黒鉛質炭素繊維の割合が20重量%より多くなると充填密度が低くなり、黒鉛質炭素繊維の平均繊維径が11μmのものでは、黒鉛質炭素繊維の割合が50重量%より多くなると充填密度が低くなる。

【0040】〔実施例2〕本発明のリチウム二次電池は次のようにして作製した。

【0041】正極活物質には、Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄とした。この正極活物質と天然黒鉛、PVdFのNMP溶液とを混合し、十分に混練したものと正極スラリーとした。Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄、天然黒鉛、PVdFの混合比は重量比で85:10:5とした。

【0042】このスラリーをA1箔からなる正極集電体の表面に塗布した。また、負極は次に示す方法で作製し

た。

【0043】負極活物質には平均粒径20μmの非晶質炭素と、平均繊維径0.2μm、平均繊維長20μmの黒鉛質炭素繊維を重量比90:10で機械的に混合した。この炭素に結着剤としてPVdFをNMPに溶解した溶液を用い、炭素とPVdFが重量比で90:10となるよう十分に混練した。このスラリーをCu箔からなる負極集電体の表面に塗布した。

【0044】電解液は、体積比が1:2のECとDMCの混合溶媒に電解質としてLiPF₆を前記混合溶媒に対し、1mol/1含有させたものを用い、リチウム二次電池A1を作製した。

【0045】また、正極活物質、負極活物質、電解液等を変えて、リチウム二次電池A2～A9を作製した。

【0046】〔比較例1〕実施例2の方法で、正極活物質が、Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄、負極活物質は平均粒径が20μmの非晶質炭素と、平均繊維径13μm、平均繊維長200μmの黒鉛質炭素繊維を、両者の混合比が80:20となるよう混合した複合負極を用いてリチウム二次電池B1を作製した。

【0047】〔比較例2〕比較例1の負極活物質が平均粒径が20μmの非晶質炭素と、平均繊維径13μm、平均繊維長100μmの非晶質炭素繊維を、両者の混合比が80:20となるよう混合した複合負極を用いてリチウム二次電池B2を作製した。

【0048】〔比較例3〕比較例1の負極活物質が、平均粒径が0μmの黒鉛粒子と、平均繊維径13μm、平均繊維長100μmの非晶質炭素繊維を、両者の混合比が80:20となるよう混合した複合負極を用いたリチウム二次電池B3を作製した。

【0049】〔比較例4〕比較例1の負極活物質が、平均粒径が20μmの非晶質粒子と、平均繊維径0.2μm、平均繊維長20μmの非晶質炭素繊維を、両者の混合比が50:50となるよう混合した複合負極を用いたリチウム二次電池B4を作製した。

【0050】〔比較例5〕比較例1の負極活物質が、平均粒径が20μmの非晶質粒子と、平均繊維径2μm、平均繊維長10μmの非晶質炭素繊維を、両者の混合比が40:60となるよう混合した複合負極を用いてリチウム二次電池B5を作製した。

【0051】〔実施例3〕実施例2で作製したリチウム二次電池A1～A9および比較例1～5で作製した電池B1～B5の角電池について、寿命サイクル、並びに、サイクル初期の放電容量を表1に示す。

【0052】図4は、本実施例の電池の正負電極捲回体の構成を示す模式斜視図である。また、図5は、上記正負電極捲回体を用いた円筒型Li二次形電の模式断面図である。

【0053】
【表1】

表 1

電池番号	正極活物質	負極活物質	炭素繊維(μm)		炭素繊維含有量(重量%)	電解液	寿命サイクル	放電容量(mAh)
			平均纖維径	平均纖維長				
実施例2	A 1	Li _{1.05} Mn _{1.95} O ₄	a	0.2	20	10	イ	1139 865
	A 2	"	b	10	50	"	"	1185 905
	A 3	"	c	0.01	10	"	"	1048 830
	A 4	"	b	10	50	20	"	1247 910
	A 5	"	"	"	"	30	"	1331 890
	A 6	LiCoO ₂	"	"	"	20	"	1181 1040
	A 7	LiNiO ₂	"	"	"	"	"	1155 1100
	A 8	LiMn ₂ O ₄	"	"	"	"	"	1083 850
	A 9	Li _{1.05} Mn _{1.95} O ₄	"	"	"	"	□	1062 880
	比較例1	B 1	"	c	13	200	イ	725 750
" 2	B 2	"	"	"	100	"	"	582 730
" 3	B 3	"	"	"	"	"	"	853 760
" 4	B 4	"	"	0.2	20	50	"	920 715
" 5	B 5	"	"	2	10	60	"	960 690

負極活物質

a : 非晶質炭素+気相成長黒鉛質炭素繊維
 b : 非晶質炭素+ピッチ系黒鉛質炭素繊維
 c : 非晶質炭素+黒鉛質炭素繊維

電解液

イ : 1M LiPF₆/EC+DMC

(1 : 2)

ロ : 1M LiPF₆/EC+MEC

(1 : 2)

【0054】充放電速度1C、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.7Vとして、25°Cの高温層内でサイクル特性を調べた。

【0055】寿命サイクルは初期放電容量に対する放電容量の割合が70%までに低下する時点でのサイクル数を示す。

【0056】実施例の電池A1～A9は、サイクル寿命が1,000サイクルを超えておりに対し、比較例の電池B1～B5は、サイクル寿命が短く放電容量も小さい。

【0057】上記から、本発明による複合負極を用いた電池の放電容量が大きく、サイクル特性が良好なことが分かる。

【0058】[実施例4]前記実施例に基づき、高さ120mm×幅160mm×奥行き45mmの角型リチウム二次電池を8個作製した。電池の総容量は68Ah、平均動作電圧3.7V、放電エネルギー容量は250Whである。この8個の電池を直列に接続し、2kWの組電池を作製した。該組電池20個を用いて組電池モジュール15を電気自動車16へ搭載した。なお、図6に該電気自動車の構成を示す。

【0059】電気自動車16の前面には、走行時に外気がボンネット内へ流れ込むように通風孔17を設けた。電気自動車のボンネット内部に組電池モジュール15を設置し、運転者が制御装置18を操作することにより、変換機19を作動させて組電池モジュール15からの出力を増減できるように構成した。変換機19から供給される電力を利用してモーター20で車輪21を駆動し、電気自動車を走行させた。その結果、電気自動車として実用的に十分な性能を得ることができた。

【0060】本実施例では、電気自動車を用いた場合について説明したが、本発明のリチウム二次電池は、電力貯蔵システムを始め、パーソナルコンピュータや携帯電話等の各種電気装置の電源として使用できることは説明するまでもない。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、非晶質炭素と、炭素繊維を複合化した負極を用いることにより、リチウム二次電池の安全性とサイクル寿命を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例の負極の走査型電子顕微鏡像の模式図である。

【図2】本実施例の負極のX線回折パターンを示すグラフである。

【図3】黒鉛質炭素繊維の平均纖維径並びに平均纖維長と充填密度との関係を示すグラフである。

【図4】実施例3の電池の正負電極捲回体の構成を示す模式斜視図である。

【図5】実施例3の円筒型Li二次電池の模式断面図である。

【図6】本発明のリチウム二次電池モジュールを搭載した電気自動車の模式構成図である。

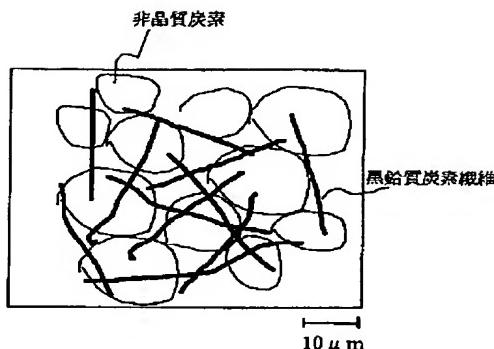
【符号の説明】

4…正極、5…負極、6…セパレータ、7…負極タブ、8…正極タブ、9…絶縁板、10…ガスケット、11…電池蓋、12…電池缶、13…従来型電池、14…本発明電池、15…組電池モジュール、16…電気自動車、17…通風孔、18…制御装置、19…変換機、20…モーター、21…車輪。

BEST AVAILABLE COPY

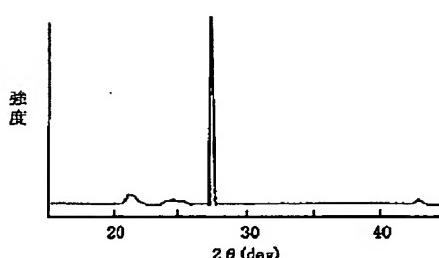
【図1】

図 1



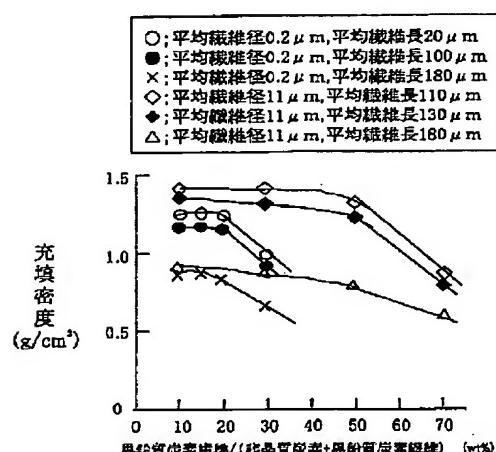
【図2】

図 2



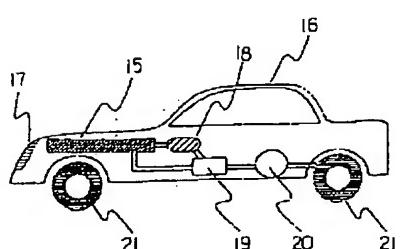
【図3】

図 3



【図6】

図 6



BEST AVAILABLE COPY

【図5】

図 5

